

Química e Arqueologia: o doseamento do flúor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas

António João de Carvalho da Cruz ^a

1. O método de datação pelo flúor

Foi no começo do século XIX que se detectou flúor nos ossos, mas só em 1844 foi observado, por James Middleton, que o teor em flúor nos ossos fósseis aumenta com a sua antiguidade (1).

As dificuldades analíticas então existentes impediram o estabelecimento de qualquer programa que se propusesse aproveitar essa observação para estudos arqueológicos. Só o desenvolvimento de uma nova técnica analítica permitiu a Adolphe Carnot, em 1892, efectuar um número elevado de determinações que confirmam os resultados anteriores e, pela primeira vez, resolver um problema de datação arqueológica através de análises químicas ou físicas (2-5).

Os estudos de Carnot suscitaram outros estudos (6), mas só depois da publicação de uma nota, em 1948, por Kenneth P. Oakley, onde se propunha que importantes problemas arqueológicos, como o do esqueleto de Galley Hill ou o do homem de Piltdown — que então entusiasmavam a comunidade científica mais ligada aos estudos arqueológicos e antropológicos —, fossem abordados recorrendo ao doseamento do flúor, essa colaboração entre a química e a arqueologia se tornou frequente (1, 7-11).

O desenvolvimento, entretanto ocorrido, dos métodos de datação absoluta (12) não diminuiu o interesse nem a importância do método de datação pelo flúor: enquanto os métodos absolutos são caros e pouco acessíveis, a datação pelo flúor pode fazer-se de um modo relativamente rápido em qualquer laboratório analítico. Isso permite, para cada estação arqueológica, fazer um número elevado de determinações e assim esclarecer as dúvidas suscitadas pelas observações estratigráficas. Os dois tipos de métodos (relativos e absolutos) devem ser vistos como complementares.

Há, contudo, limitações ao método do flúor.

Os ossos são parcialmente compostos por hidroxiapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ e em contacto com as águas naturais a hidroxiapatite é convertida em fluorapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$, que é um mineral estável, resistente às condições do ambiente. À fluorapatite corresponde um teor de flúor de 3,8%, valor que, em princípio, é o valor máximo do flúor num osso. Porém, em meios ricos em flúor pode haver, simultaneamente, formação de CaF_2 e formação de $\text{Ca}_5\text{Na}_4(\text{PO}_3\text{F})_6\text{O}_2$, o que explica os teores em flúor de 12% ou superiores obtidos para alguns ossos fósseis encontrados em África (1, 13).

A possibilidade de existência de outras reacções e a dependência que a reacção de transformação da hidroxiapatite em fluorapatite mostra relativamente ao teor em flúor nas águas naturais, obriga a que qualquer cronologia estabelecida por este método seja válida apenas localmente.

No entanto, poderá haver algumas vantagens no facto de a velocidade de aumento do teor em flúor num osso com o tempo de deposição no solo depender das condições ambiente. Como os teores em alumínio, ferro, cálcio e azoto nos ossos estão correlacionados com as condições climáticas (14), nos casos em que existem datações absolutas deve ser possível utilizar o teor em flúor nos ossos para reconstituições paleoclimáticas.

Neste artigo pretende-se mostrar que o método do flúor pode ser utilizado para distinguir períodos cronologicamente próximos e de duração relativamente curta, embora a bibliografia existente se refira apenas a casos em que é necessário distinguir ossos de homínidos fósseis de ossos recentes. Simultaneamente apresenta-se um método analítico rápido e acessível para a determinação do flúor.

2. As técnicas analíticas

As técnicas analíticas tradicionalmente empregues para o doseamento do flúor nos ossos provenientes de escavações arqueológicas são lentas e complicadas, o que em parte é devido às pequenas quantidades de osso que são utilizadas (cerca de 3 mg) (10). Tratando-se de ossos com importância museológica, como é o caso dos homínidos fósseis, esses procedimentos dificilmente poderão ser substituídos por outros que necessitem de maiores quantidades.

Porém, quando se trata de ossos sem essa importância, o eléctrodo selectivo de fluoreto, inventado por Frant e Ross (15), permite realizar as determinações necessárias para a datação relativa pelo flúor em qualquer laboratório analítico.

O procedimento analítico que se propõe na secção 4 utiliza um eléctrodo selectivo de fluoreto e foi testado com um conjunto de 12 ossos provenientes das escavações arqueológicas na gruta do Caldeirão (Tomar) (16).

3. O eléctrodo selectivo de fluoreto

O eléctrodo selectivo de fluoreto é, no essencial, idêntico a um eléctrodo de vidro utilizado nas determinações de pH.

É constituído por uma membrana cristalina de LaF_3 enriquecido com iões Eu^{2+} , fixa na extremidade de um tubo de cloreto de polivinilo com uma resina epoxidica, contendo o interior do tubo uma solução com iões fluoreto e cloreto (normalmente 0,1 M NaF e 0,1 M KCl) em contacto com um eléctrodo de referência interna de prata-cloreto de prata (15,17).

^a Bolseiro da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, Centro de Química-Física e Radioquímica da Universidade de Lisboa (I.N.I.C.).

Embora este tipo de eléctrodo seja o único disponível comercialmente existem já eléctrodos sem solução interna em que o contacto eléctrico é feito com AgF e Ag ou Ag₂S (18).

Numa montagem típica, o eléctrodo é utilizado em conjunto com um eléctrodo de referência, como o eléctrodo saturado de calomelanos, ligados a um potenciómetro. Nesta situação, é fácil demonstrar a partir da equação de Nernst (19) que

$$E_i = E^{\circ} - S \log \left(\frac{c_o v_o + \sum_{i=0}^n c_i v_i}{v_o + \sum_{i=0}^n v_i} \right)$$

em que E_i é o potencial lido ao fim de i adições do volume v_i da solução padrão de concentração em fluoreto c_i ; ao volume v_o da solução de concentração c_o em fluoreto, desconhecida, E° é o potencial padrão, isto é, quando a actividade em fluoreto é unitária, e S é um parâmetro que a 25° C tem, idealmente, o valor de 59,1 mV. Os parâmetros desconhecidos desta equação são E° , S e c_o .

A determinação de c_o quando $n > 2$ não é possível de um modo exacto. Há vários processos de cálculo, todos eles recorrendo a sucessivas aproximações, mas, dos experimentados, o programa ADDFIT (16,20) mostrou-se o mais adequado.

A utilização do método das adições múltiplas de padrão permite ultrapassar as dificuldades analíticas que surgem, quando se recorre a um método potenciométrico directo, devido ao desconhecimento da composição global dos ossos.

4. Técnica analítica recomendada

A partir das análises efectuadas foi possível otimizar a técnica analítica empregue. Assim, para análises sistemáticas propõe-se o seguinte procedimento experimental.

0 — Soluções: (a) citrato de sódio 1 M com pH compreendido entre 5,3 e 5,4, ajustado com uma solução saturada de ácido cítrico; (b) solução padrão de NaF 0,02 M obtida por diluição 1:1 de uma solução de NaF 0,04 M com a solução (a).

1 — Triturar a amostra de osso até ficar reduzida a um pó muito fino.

2 — Pesar rigorosamente cerca de 0,3 g de osso e dissolver em 5ml de HCl 2,5 M.

3 — Quando não se notar evolução da reacção de dissolução (ao fim de cerca de 15 ou de 20 minutos), transferir o resíduo insolúvel e a solução para um tubo de centrífuga. O recipiente onde se proceder à dissolução do osso deve ser lavado com água bidestilada e a água de lavagem adicionada ao tubo de centrífuga (não gastar mais de 15 ou de 20 ml de água).

4 — Centrifugar até ser possível a separação do resíduo insolúvel (10 minutos a 4000 rotações por minuto, por exemplo).

5 — Recolher a solução, adicionar mais 15 ou 20 ml de água bidestilada ao resíduo e tornar a centrifugar.

6 — Recolher a água de lavagem e juntá-la à solução de osso.

7 — Secar e pesar o resíduo insolúvel.

8 — Ajustar o pH da solução de osso com NaOH 1 M para um valor compreendido entre 5,3 e 5,4.

9 — Diluir para 50 ml com água bidestilada.

10 — Diluir esta solução com 50 ml do tampão citrato/ácido cítrico de pH 5,3-5,4.

11 — Retirar 20 ml e determinar, utilizando o eléctrodo selectivo de fluoreto, um eléctrodo de referência e um potenciómetro, o valor inicial de E (E_0).

12 — Adicionar 0,1 ml do padrão de NaF e determinar o novo valor de E (E_1).

13 — Fazer mais 3 adições de padrão e determinar os respectivos valores de E (E_2 , E_3 e E_4).

14 — Repetir os pontos 11, 12 e 13 para mais três tomas.

5. Resultados

Os resultados obtidos com 12 ossos provenientes da gruta do Caldeirão (16) utilizando o procedimento experimental descrito estão resumidos na tabela I (desprezou-se um resultado por corresponder a um osso anormalmente poroso):

Para uma probabilidade de 95%, a média das incertezas das determinações é de 11%. A diminuição da incerteza pode fazer-se por aumento do número de adições de padrão e com a preparação de várias soluções para cada osso: por exemplo, com 4 soluções e 9 adições de padrão a média das incertezas é de 4% (16). Porém, como as variações do teor em flúor dentro de cada camada são bastante superiores a 11% e como a minimização da incerteza leva a um considerável aumento do tempo necessário para cada determinação, o procedimento apresentado na secção 4 surge como o mais adequado para trabalhos sistemáticos. De facto, os resultados obtidos desse modo permitem observar: (a) que o procedimento recomendado permite distinguir as diferentes camadas estratigráficas; (b) que o método de datação pelo flúor pode ser aplicado a períodos relativamente recentes e de curta duração.

Bibliografia

- (1) Oakley, K. P., *Bull Br. Mus. Nat. Hist. (Geol.)*, **34**(1), 1-63 (1980).
- (2) Carnot, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **114**, 1003-1006 (1892).
- (3) Carnot, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **114**, 1189-1192 (1892).
- (4) Carnot, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **115**, 243-246 (1892).
- (5) Carnot, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris*, **115**, 337-339 (1892).
- (6) Stewart, T. D., *Science*, **113**, 391-392 (1951).
- (7) Oakley, K., *Adv. Sci.*, **4**(16), 336-337 (1948).
- (8) Oakley, K.; Hoskins, C. Randall, *Nature*, **165**(4193), 379-382 (1950).
- (9) Hoskins, C. R.; Fryd, C. F. M., *J. Appl. Chem.*, **5**, 85-87 (1955).
- (10) Glover, M. J.; Phillips, G. F., *J. Appl. Chem.*, **15**, 570-576 (1965).
- (11) Oakley, K., "Analytical methods of dating bones", in Brothwell, D.; Higgs, E. (eds.), *Science in Archaeology*, London, Thames & Hudson (1969).
- (12) Taylor, R. E., *Anal. Chem.*, **59**(4), 317A-331A (1987).
- (13) Mehta, Sudir; Simpson, Dale R., *Am. Min.*, **60**, 134-138 (1975).
- (14) Buczko, Cs. M.; Vas, L., *Nature*, **269**, 792-793 (1977).
- (15) Frant, Martin S.; Ross-Jr., James W., *Science*, **154**, 1553-1555 (1966).
- (16) Cruz, António João de Carvalho, *Determinação do Teor em Flúor nos Ossos Provenientes de Escavações Arqueológicas (Gruta*